

Studies on photosensitized and electron transfer oxygenations

著者	Kabe Yoshio, 加部 義夫
内容記述	Thesis--University of Tsukuba, D.Sc.(A), no. 188, 1983. 3. 25
発行年	1983
URL	http://hdl.handle.net/2241/6917

氏 名 (本 籍) 加 部 義 夫 (群馬県)

学 位 の 種 類 理 学 博 士

学 位 記 番 号 博 甲 第 188 号

学 位 授 与 年 月 日 昭 和 58 年 3 月 25 日

学 位 授 与 の 要 件 学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当

審 査 研 究 科 化 学 研 究 科 化 学 専 攻

学 位 論 文 題 目 **Studies on Photosensitized and Electron Transfer Oxygenations**
(光増感および電子移動酸素化反応の研究)

主 査 筑波大学教授 理学博士 安 藤 亘

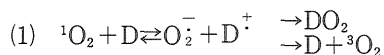
副 査 筑波大学教授 理学博士 大 饗 茂

副 査 筑波大学教授 理学博士 柿 沢 寛

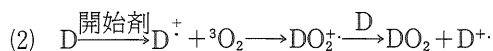
副 査 筑波大学教授 理学博士 徳 丸 克 己

論 文 の 要 旨

一重項酸素 ($^1\text{O}_2$) と電子豊富な化合物との反応は非常に特異な一面を持っている。特に歪を有するオレフィンや、スルフィド、アミン等との反応は酸化生成物を与える過程と、 $^1\text{O}_2$ が消光される過程が競合してくる。これらの事実は、 $^1\text{O}_2$ と電子豊富な化合物との反応において、その初期過程における一電子移動過程 (SET) の関与が示唆される。



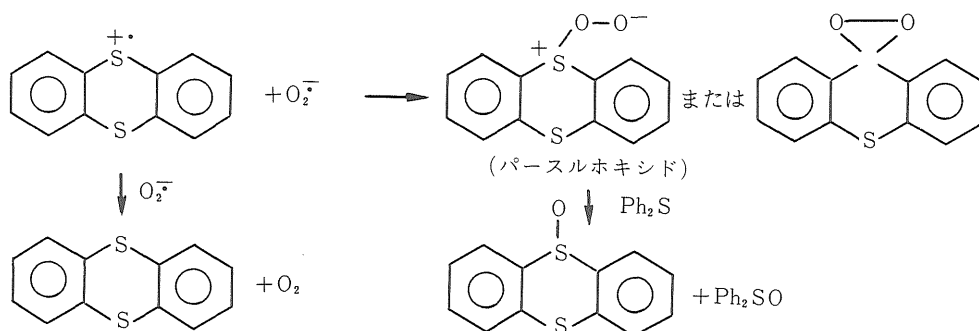
(Dは電子豊富な化合物)



即ち、一電子移動によるスーパーオキシドイオン ($\text{O}_2^{\cdot-}$) とカチオンラジカルを含む機構(1)とラジカルカチオンの連鎖的反応(2)が提唱された。この反応機構を検証する意味で種々の反応がこころみられた。

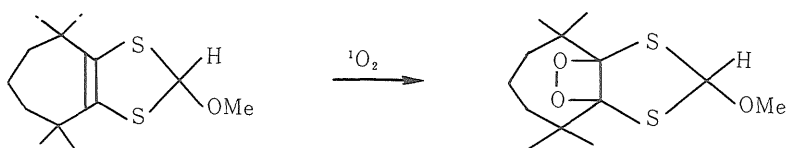
第一章は、ジエチルスルフィドの $^1\text{O}_2$ 酸素酸化により生成する、パースルホキシドの性質について検討している。4-モノ置換ジフェニルスルフィドとの共酸化で、Hammettプロットの ρ -値が-0.61を示すことより、ジエチルスルフィドより得られるパースルホキシドは求電子性であることが示唆された。

第二章は、チアントレンラジカルカチオンとスーパーオキシドイオンの反応よりパースルホキシド中間体の生成と一重項酸素の生成について検討している。



生成物としてはチアントレン、チアントレンスルホキシドおよび $^3\text{O}_2$ の発生を確認している。またチアントレンラジカルカチオンは $^3\text{O}_2$ に対して安定であった。ここでジフェニルスルフィドを共存させることにより、ジフェニルスルホキシドの生成があり、中間にパースルホキシドの存在が示される。また、4-モノ置換ジフェニルスルフィドとの競争的酸化反応から得られるHammettプロットは p -値が -0.94 と、前述と同様な求電子性を示すことが明らかにされている。

第3章は硫黄置換1,2-ジオキセタンの合成への試みについて論じている。一般にヘテロ原子、特に硫黄を置換基とするオレフィンが $^1\text{O}_2$ とすみやかに反応し1,2-ジオキセタンを生成するものの、そのジオキセタンは非常に不安定であり単離が不可能である。ラジカルカチオンとしてテトラチアフルバレン類を用いて O_2 と反応させたが、ほとんど逆電子移動による反応が進み、生成物は得られなかった。一方、嵩高い置換基を持つ1,3-ジチオール誘導体の低温光増感酸化反応により、ジオキセタンの単離に成功している。



第4章は、ジ-tert-ブチルビス(ビシクロ[3,3,1]ノン-9-イリデン)の立体異性体に対する光増感および電解酸化反応について述べている。これら歪オレフィンに対して一重項酸素は立体特異的に反応し、ジオキセタンを生成する。一方、9,10-ジシアノアントラセンを増感剤とす

る酸素化反応は、オレフィンのラジカルカチオンと O_2^- の反応として知られているが、ほぼ一重項酸素化反応と同じ、立体特異的酸化反応が示された。この反応は 1O_2 酸素の生成があるか、またはintimateなラジカルカチオンと O_2^- の反応かのいずれであるが、今後の研究を待つものである。一方、電解酸素化反応は、中間体としてラジカルカチオンを通しての反応であり、生成するジオキセタンは非立体特異的である。生成するジオキセタンはすべてX-線結晶解析により構造を確認している。

第5章は、ジ-tert-ブチルペリス（ビスクロ〔3,3,1〕ノン-9-イリデン）の光エポキシ化に関する立体特異性を論じている。この反応は光増感剤として特にローズベンガルを用いた時にみられ中間体過酸化物に対する機構が提唱されている。

以上のような成果は、従来の考えを、実験的に証明したものであり、全く新しい方向といえる。

審 査 の 要 旨

光酸素酸化反応は、有機化学の反応の中でも、最も複雑なものの1つであり、しかも、生体酸化との関連で多くの注目をあびている問題ともいえる。本研究は、酸素酸化反応の機構の中で提出されている電子移動反応に注目し、その反応を有機物質の酸化電位との関連で研究した点に大きな意義があるとみられる。従来、この種の研究は、生成物の確認により、その反応機構を提出していたが、その有機物質の物性より研究した例は非常に少ない。特に電子移動により生成するラジカルカチオンを安定な型でとらえ、しかも、その性質を十分確認した後に、スーパーオキシドとの反応を行なった事は、この反応の正確な反応機構を知る上に大いに役立ったものといえる。

また酸素酸化反応における立体化学的研究は、中間体としてのラジカルカチオンの安定性とも関連し、大きな意味を持っている。光により励起した分子は、一般に高いエネルギーを有している為、その反応は短時間の間に進み、しかも、その間の色々な電子のやりとりが行なわれる。このような複雑性を理解する上に、立体化学的手法が、有効な手段として示された事は、この種の研究を進める上に大きな意義があったといえる。特に酸素はラジカル的な反応と電子の移動によるイオニックな反応とが容易に起こりうる為に、今後の研究では立体化学的研究が大きく発展するものとみられる。これら研究は、いずれも、世界的に権威を持つ国際誌に発表され、その影響は大きく、今後の酸素酸化反応の研究に新しい分野を開くものとして高く評価することができる。

よって、著者は理学博士の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。